

FR 99/01347



REC'D 21 JUN 1999	
WIPO	PCT

S

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **20 MAI 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL
DEPARTEMENT DE DÉPÔT
DATE DE DÉPÔT

11 JUIN 1998
98 07376 -
11 JUIN 1998

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

L'OREAL
L. MISZPUTEN / D.P.I.
6, rue Bertrand Sincholle
92585 CLICHY Cedex

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande
de brevet européen

☐ demande initiale
☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone
OA 98110 FB 01.47.56.88.03

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERRE COLLANT ET AU MOINS UN POLYMERRE
FIXANT

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

L'OREAL

Forme juridique

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

14, rue Royale
75008 PARIS

Pays

FRANCE

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

L. MISZPUTEN

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : (1) 42 94 52 52 - Télécopie : (1) 42 93 59 30 **OA 98110 FB**

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 07376

TITRE DE L'INVENTION :

**COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE COLLANT ET AU MOINS
UN POLYMERE FIXANT**

LE (S) SOUSSIGNÉ (S)

L'OREAL

14, rue Royale

75008 PARIS

DÉSIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR (S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

ROLLAT-CORVOL Isabelle

48, rue de Bellevue

92100 BOULOGNE-BILLANCOURT

SAMAIN Henri

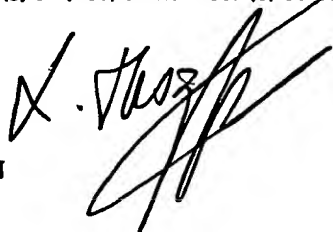
14, rue du Coteau

91570 BIEVRES

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

L. MISZPUTEN
26.10.1998



L'invention a pour objet une composition cosmétique pour les fibres kératiniques telles que les cheveux comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère collant de température de transition vitreuse inférieure à 20°C et au moins un polymère fixant de température de transition vitreuse supérieure à 15°C. Elle vise également un procédé de traitement des fibres kératiniques telles que les cheveux, en particulier un procédé de fixation et/ou de maintien de la coiffure, mettant en œuvre ladite composition ainsi que l'utilisation de cette composition dans ou pour la fabrication d'une formulation cosmétique de coiffage.

Au sens de la présente invention, on entend par "fibres kératiniques", les cheveux, les cils et les sourcils et par "polymère collant", un polymère qui, après application par pression sur un polymère identique, résiste à une tentative de séparation.

La fixation de la coiffure est un élément important du coiffage qui consiste à maintenir la mise en forme déjà réalisée ou à mettre en forme les cheveux et à les fixer simultanément. On entend par "polymère fixant", un polymère qui maintient en forme les cheveux ou qui permet de mettre en forme les cheveux et de les fixer simultanément.

Les produits capillaires pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure les plus répandus sur le marché de la cosmétique sont des compositions à pulvériser essentiellement constituées d'une solution le plus souvent alcoolique ou aqueuse et d'un ou plusieurs matériaux, généralement des résines polymères, dont la fonction est de former des soudures entre les cheveux, appelés encore matériaux fixants, en mélange avec divers adjuvants cosmétiques. Cette solution est généralement conditionnée soit dans un récipient aérosol approprié mis sous pression à l'aide d'un propulseur, soit dans un flacon pompe.

On connaît également les gels ou les mousses de coiffage qui sont généralement

appliqués sur les cheveux mouillés avant de faire un brushing ou une mise en plis. A la différence des laques aérosols classiques, ces compositions présentent l'inconvénient de ne pas permettre la fixation des cheveux dans une forme déjà réalisée. En effet, ces compositions sont essentiellement aqueuses et leur appli-
 5 cation mouille les cheveux et ne peut donc maintenir la forme initiale de la coiffure. Pour mettre en forme et fixer la coiffure, on doit donc ensuite effectuer un brushing ou un séchage.

La plupart des compositions de l'état de la technique présentent le même incon-
 10 vénient de ne pas fixer ou maintenir la coiffure suffisamment durablement. Ainsi, la forme donnée initialement à la coiffure s'estompe progressivement au cours de la journée, et ceci d'autant plus vite d'ailleurs que la personne est en mouvement. En conséquence, il est souvent nécessaire de recommencer l'ensemble des opérations de coiffage et de fixation si l'on souhaite retrouver la coiffure initiale.

15

On recherche donc des compositions de coiffage qui procurent un effet de fixation et de maintien suffisamment forts pour que la coiffure résiste convenablement dans le temps aux diverses sollicitations.

20 Enfin, les compositions destinées à la fixation de la coiffure présentent parfois l'inconvénient d'altérer les propriétés cosmétiques des cheveux. Ainsi, les cheveux peuvent devenir rêches, difficiles à démêler, perdre leur toucher et leur aspect agréables. On recherche donc des compositions coiffantes procurant de
 25 bonnes propriétés cosmétiques, notamment en terme de démêlage, de douceur et de toucher.

30

Il existe donc un besoin de trouver des compositions cosmétiques, notamment pour le coiffage, qui ne présentent pas l'ensemble des inconvénients indiqués ci-dessus.

De manière surprenante et inattendue, la Demanderesse a découvert que lorsque l'on associe des polymères collants, en particulier des polyesters sulfoniques

ramifiés ou des polymères d'ester (méth)-acrylique, avec certains polymères fixants, il est possible d'obtenir des compositions cosmétiques répondant aux exigences exprimées ci-dessus.

- 5 L'invention a donc pour objet une composition cosmétique pour les fibres kératiniques telles que les cheveux comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère collant de température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20°C et au moins un polymère fixant de température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 15°C.
- 10 De manière avantageuse, on choisit un polymère collant présentant un profil de décollement défini par au moins une force maximale de décollement $F_{\max} > 3$ Newton, et de préférence supérieure à 5N.
- 15 Plus avantageusement encore, le profil de décollement est défini en outre par une énergie de séparation $E_{s(MV)}$ du matériau mis en contact avec une surface en verre, inférieure à 300 μJ , lorsque la température de transition vitreuse du polymère collant est inférieure à -15°C.
- 20 La force maximale de décollement F_{\max} est la force maximale de traction, mesurée à l'aide d'un extensomètre, nécessaire pour décoller les surfaces de 38 mm², respectives de deux supports (A) et (B), rigides, inertes, non-absorbants, placés en regard l'un de l'autre ; lesdites surfaces étant enduites préalablement par le polymère collant préalablement dissous à 5% dans un solvant aqueux, hydroal-
- 25 coolique ou alcoolique, à raison de 1 mg/mm², séchées pendant 24 heures à 22°C sous une humidité relative de 50%, puis soumises pendant 20 secondes à une compression de 3 Newton et enfin soumises pendant 30 secondes à une traction de vitesse 20 mm/minute.
- 30 Avantageusement, on utilise des supports (A) et (B) constitués de polyéthylène, de polypropylène, d'alliage métallique ou de verre.

L'énergie de séparation $E_{s(M/V)}$ est l'énergie fournie par l'extensomètre pour effectuer la séparation des surfaces respectives de 38 mm², de deux supports (C) et (D), rigides, inertes, non absorbants et placés en regard l'un de l'autre ; l'un desdits supports étant constitué de verre poli et l'autre desdits supports étant de nature identique à celle des supports (A) et (B) tels que définis dans la revendication 2 ou 3 et dont la surface est enduite préalablement par le polymère collant préalablement dissous à 5% dans un solvant aqueux, hydroalcoolique ou alcoolique, à raison de 1 mg/mm², séchées pendant 24 heures à 22°C sous une humidité relative de 50%, les deux surfaces desdits supports (C) et (D) étant soumises pendant 20 secondes à une compression de 3 Newton et enfin soumises pendant 30 secondes à une traction de vitesse 20 mm/minute.

L'énergie de séparation $E_{s(M/V)}$ est un travail qui peut être calculé au moyen de la formule suivante :

$$15. \quad \int_{x_{s1} + 0,05}^{x_{s2}} F(x) dx$$

où $F(x)$ est la force nécessaire pour produire un déplacement (x) ;

x_{s1} est le déplacement (exprimé en millimètres) produit par la force de traction maximale ;

20 x_{s2} où le déplacement (exprimé en millimètres) produit par la force de traction permettant la séparation totale des deux surfaces des supports (C) et (D) .

De préférence, on choisira un polymère collant tel que la force maximale de décollement F_{max} soit supérieure à 5 Newton et/ou tel que sa température de transition vitreuse (T_g) soit inférieure à 20°C. Si la T_g du polymère est inférieure à -15°C, il devra préférentiellement avoir en plus une énergie de séparation $E_{s(M/V)}$ inférieure à 300 µJ.

30 La concentration relative en poids en polymère collant dans la composition est en général supérieure à 0,01 %, plus préférentiellement supérieure à 0,1%, et plus préférentiellement encore supérieure à 0,5%.

Selon un premier mode de réalisation avantageux de la présente invention, on choisit, comme polymère collant, un polymère sulfonique ramifié ou un polymère polymères d'ester (méth)-acrylique.

5

Avantageusement, on choisit un polymère fixant qui présente une température de transition vitreuse (Tg) supérieure à 25°C.

Conformément à l'invention, la concentration relative en poids en polymère fixant dans la composition est en général supérieure à 0,01 %, et de préférence supérieure à 0,1%.

Une forme particulièrement préférée du polyester sulfonique ramifié est celle obtenue par polymérisation de:

- 15 (i) au moins un acide dicarboxylique difonctionnel ne portant pas de fonction sulfonique;
- (ii) au moins un monomère difonctionnel portant au moins une fonction sulfonique, le ou les groupements fonctionnels étant choisis dans le groupe comprenant les groupements hydroxyle, carboxyle et amino;
- 20 (iii) au moins un diol ou un mélange de diol (s) et de diamine (s);
- (iv) éventuellement un monomère difonctionnel choisi dans le groupe comprenant les hydroxyacides carboxyliques, les aminoacides carboxyliques et leurs mélanges;
- (v) au moins un réactif multifonctionnel portant au moins trois groupes fonctionnels choisis dans le groupe comprenant les groupes
- 25 amino, alcool et acide carboxylique.

Une telle polymérisation peut être effectuée à partir de:

- 30 (i) au moins un acide dicarboxylique difonctionnel ne portant pas de fonction sulfonique;
- (ii) 2 à 15 % relatif en mole de monomère difonctionnel portant au moins une fonction sulfonique;

- (iii) au moins un diol ou un mélange de diol (s) et de diamine (s);
- (iv) 0 à 40 % relatif en mole du monomère difonctionnel choisi dans le groupe comprenant les hydroxyacides carboxyliques, les aminoacides carboxyliques et leurs mélanges;
- 5 (v) 0,1 à 40 % relatif en mole du réactif multifonctionnel portant au moins trois groupements fonctionnels réactifs.

Les polymères sulfoniques ramifiés contiennent de préférence des proportions substantiellement égales, en nombre d'équivalents, d'une part, en fonctions acide
10 carboxylique et d'autre part, en fonctions diol et/ou diol et diamine.

L'acide dicarboxylique difonctionnel (i) est de préférence choisi dans le groupe comprenant les acides aliphatiques dicarboxyliques, les acides alicycliques dicarboxyliques, des acides aromatiques dicarboxyliques ou un mélange de ceux-ci
15 et plus particulièrement dans le groupe comprenant l'acide 1,4 - cyclohexane-dioïque, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azelaïque, acide sebacique, l'acide fumarique, l'acide maléïque, l'acide 1,3 - cyclohexane-dioïque, l'acide phtalique, l'acide téréphtaltique et l'acide isophtalique ou leurs mélanges.

20 Le monomère difonctionnel (ii) tel que défini ci-dessus est de préférence choisi dans le groupe comprenant les acides dicarboxyliques, les esters d'acide dicarboxylique, les glycols et les hydroxyacides contenant, chacun, au moins un groupement métal sulfonate.

25 Le diol (iii) est de préférence choisi dans le groupe comprenant les alcanediols et les polyalkylènediols et plus particulièrement dans le groupe comprenant l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol et le polypropylène glycol.

30 La diamine (iii) peut être choisie dans le groupe comprenant les alcanediamines et les polyalkylènediamines.

Le réactif multifonctionnel (v) est choisi de préférence dans le groupe comprenant le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, l'anhydride trimellitique, l'érythritol, le threitol, le dipentaérythritol, le dianhydride pyromellitique et l'acide diméthylpropionique.

Les polymères sulfoniques ramifiés particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les demandes de brevets WO 95/181 91, WO 97/082 61 et WO 97/208 99.

10

Conformément à l'invention, on choisit avantageusement, comme polymère sulfonique ramifié, le polymère AQ 1350 commercialisé par la Société Eastman. Ce polymère AQ 1350 est défini par:

15

- une température de transition vitreuse donnée par le fournisseur égale à 0°C;
- une force maximale de décollement Fmax égale à 25N.

20

Selon un deuxième mode de réalisation avantageux des compositions conformes à l'invention, on utilise, comme polymère collant, un polymère d'ester (méth)-acrylique.

25

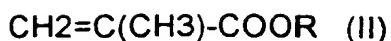
Les polymères collants d'ester (méth)-acrylique utilisés conformément à l'invention comprennent avantageusement:

- (a) de 9 à 99% en poids d'un monomère d'ester (méth)-acrylique par rapport au poids total du polymère;
- (b) jusqu'à 90% de comonomère(s);
- (c) de 1 à 10 % d'un monomère vinyldène contenant un groupement carboxyle ou hydroxyle.

30

Le monomère d'ester (méth)-acrylique (a) répond généralement à la formule (I) ou (II):





dans lesquelles R représente un alkyle en C₁ à C₁₈, un alkoxyalkyle en C₂ à C₈, un alkylthioalkyle en C₂ à C₈ ou un cyanoalkyle en C₂ à C₈. A titre d'exemple, le monomère (a) peut être choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de méthyle,

5 l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de décyle, le méthoxycrylate, l'éthoxycrylate, l'acrylate de méthylthiométhyle et l'acrylate de cyanopropyle.

10 Le comonomère (b) peut contenir un ou plusieurs groupes vinylidène ayant des groupes CH₂=C terminaux, tels que:

- les esters acryliques ou méthacryliques, comme le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, l'éthacrylate de méthyle,
- 15 - les halogénures de vinyle tel que le chlorure de vinyle;
- les esters de vinyle et d'allyle tels que l'acétate de vinyle, le butyrate de vinyle, le chloroacétate de vinyle; ,
- les vinyliques aromatiques tels que le styrène, le vinyltoluène, le chlorométhylstyrène, le vinylnaphtalène; et
- 20 - les nitriles vinyliques tels que l'acrylonitrile ou le méthacrylonitrile.

Parmi les monomères vinylidène contenant des groupement hydroxyles (c), on peut citer les monomères acrylates à groupement hydroxyle terminal, tel que l'hydroxyéthyle acrylate, l'hydroxyéthyle méthacrylate, l'hydroxypropyle acrylate,

25 l'hydroxyéthyle méthacrylate, l'hydroxybutyle acrylate ou encore certains dérivés hydroxyméthylés d'acrylamide diacétone, par exemple, le N-méthylol acrylamide, le N-méthylol maléamide, le N-propanolacrylamide, le N-méthylol méthacrylamide, le N-méthylol-p-vinyl benzamide.

Parmi les monomères vinylidène contenant des groupement carboxyles (c), on

30 peut citer par exemple l'acide acrylique ou méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide maléique.

Les polymères collants d'ester (méth)-acrylique particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les brevets US 5 234 627 et US 4 007 147.

5 Conformément à l'invention, on choisit avantageusement comme polymère polymères d'ester (méth)-acrylique, le polymère Hycar 26 120 commercialisé par la Société Goodrich. Ce polymère Hycar 26 120 est défini par:

- une température de transition vitreuse donnée par le fournisseur égale à -10°C ;
- 10 - une force maximale de décollement F_{max} égale à 6,25N.

Le polymère fixant est généralement choisi parmi les polymères fixants anionique, cationique, amphotère, non ionique et leurs mélanges.

15 Ces polymères fixants peuvent être utilisés sous forme solubilisée ou encore sous forme de dispersion de particules solides de polymère.

En tant que polymère fixant cationique, on choisit préférentiellement les polymères comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5.000.000 et de préférence entre 1000 et 3.000.000.

20

En tant que polymères fixants anioniques, on préfère les polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 500 et 5.000.000.

25

En tant que polymères fixants amphotères, on choisit préférentiellement les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins une fonction basique, en particulier un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxy-

30

liques ou sulfoniques ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes; B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle
 5 au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné; ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

10

En tant que polymères fixants non ioniques, on choisit avantageusement les polyuréthannes.

Parmi les polymères fixants utilisés sous forme solubilisée, on utilisera de préférence les polymères choisis dans le groupe comprenant les polymères acryliques
 15 siliconés, les polymères à base de monomère vinyl pyrrolidone et vinyl caprolactame.

Parmi les polymères fixants se présentant sous la forme d'une dispersion, on utilisera de préférence ceux comprenant des monomères acryliques ou métacryliques et leurs esters ou encore ceux comprenant des monomères styrène.
 20

La composition peut se présenter sous forme vaporisable, de mousse, de gel ou de lotion et le véhicule cosmétiquement acceptable peut être constitué par un solvant approprié, auquel sont ajoutés des additifs tels que des agents gélifiants
 25 ou des agents moussants. En général, le solvant est choisi parmi l'eau, les alcools ou un mélange hydroalcoolique.

Les compositions peuvent contenir, en outre, une quantité appropriée de propulseurs tels que des gaz comprimés ou liquéfiés usuels, de préférence l'air, le gaz carbonique ou l'azote comprimés, ou encore un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures fluorés ou non et leurs mé-
 30

langes.

L'invention a également pour objet un dispositif aérosol constitué par un récipient contenant une composition aérosol constituée par d'une part une phase liquide
 5 (ou jus) contenant au moins une composition conforme à l'invention dans un solvant approprié et un propulseur ainsi qu'un moyen de distribution de ladite composition aérosol.

Encore un autre objet de l'invention est un procédé de traitement des fibres kéra-
 10 tiniques, en particulier des cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur lesdites fibres la composition conforme à l'invention, avant ou après la mise en forme de la coiffure.

La composition conforme à l'invention est généralement utilisée dans ou pour la
 15 fabrication d'une formulation cosmétique de coiffage.

Les exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention sans toutefois chercher à en limiter la portée. On utilisera les polymères indiqués ci-après:

Amphomer

Copolymère octylacrylamide /acrylate/
 butylaminoéthyl/méthacrylate commer-
 cialisé par National Starch

Polymer LO-21 DRY

Poly diméthyl / méthyl siloxane à grou-
 pements propyl thio-3 acrylate de mé-
 thyle / méthacrylate de méthyle / acide
 méthacrylique commercialisé par 3M

Luviskol VA64P

Polyvinylpyrrolidone commercialisé par
 BASF

Uramul SC 132

Latex copolymère acrylique commercia-

lisé par DMS RESINS; $T_g = 50^\circ\text{C}$

AQ 1350

Polyester sulfonique ramifié commercialisé par la Société Eastman

EXEMPLES:

- 5 On compare ci-après des compositions conformes à l'invention comprenant une association d'un polymère sulfonique ramifié et d'un polymère fixant avec des compositions conformes à l'art antérieur contenant soit le polymère sulfonique ramifié seul, soit le polymère fixant seul.

Exemple 1 (comparatif):

10

On réalise des tests sensoriels pour comparer la performance de compositions conformes à l'invention et de compositions conformes à l'art antérieur. La comparaison porte sur la tenue dans le temps et sous contrainte de la coiffure.

- 15 Pour cela, on réalise 3 compositions conformes à l'invention et 4 compositions conformes à l'art antérieur. On applique ces compositions sur des perruques de cheveux naturels. Puis, on évalue la tenue de la forme de la perruque et le retour de la forme des perruques après agitation.

- 20 Composition 1 (invention):

	AQ 1350	4 g
	Amphomer	2 g
	Eau	75 g
25	2 Amino-2-méthyl-1-propanol qs neutralisation Amphomer	0,37 g
	Alcool qs	100 g

Composition 2 (invention):

	AQ 1350	4 g
	Polymère LO-21 DRY préalablement neutralisé à 90 %	2 g
5	Eau	75 g
	Alcool qs	100 g

Composition 3 (invention):

10	AQ 1350	4 g
	LUVISKOL VA 64 P	2 g
	Eau	75 g
	Alcool qs	100 g

15 Composition 4 (art antérieur- polyester sulfonique ramifié seul):

	AQ 1350	6 g
	Eau	75 g
	Alcool qs	100 g
20		

Composition 5 (art antérieur- polymère fixant seul):

	Amphomer	6 g
	Eau	75 g
25	2 Amino 2 méthyl 1 propanol qs neutralisation Amphomer	1,09 g
	Alcool qs	100 g

Composition 6 (art antérieur- polymère fixant seul):

30	Polymer LO-21 DRY préalablement neutralisé à 90%	6 g
	Eau	75 g
	Alcool qs	100 g

Composition 7 (art antérieur- polymère fixant seul):

	LUVISKOL VA 64 P	6 g
5	Eau	75 g
	Alcool qs	100 g

10 On introduit chacune des compositions dans un flacon pompe. On pulvérise 3 grammes de chaque composition sur une perruque de cheveux de 20 cm de longueur préalablement shampooinée et essorée. On laisse sécher pendant 4 heures et on retourne la perruque.

15 On agite la perruque au moyen d'une rotation alternative pendant 2 heures. On compare la forme finale de la chevelure avec la forme qu'elle avait avant agitation et on estime la tenue de la forme. On utilise la notation de 0 à 5:

- 0 traduit une très mauvaise tenue de la forme et une coiffure entièrement affaissée.
- 20 - 5 traduit une excellente tenue et une coiffure restée intacte et volumineuse en dépit de l'agitation.

25 On démêle ensuite les perruques et on les secoue à nouveau pendant 20 secondes. On estime le retour de la forme de la coiffure lorsqu'elle a subi toutes ces opérations. On utilise la même grille de notation allant de 0 à 5.

Le tableau 1 résume les résultats.

Tableau 1

Composition	Tenue de la forme après agitation	Retour de la forme après agitation et démêlage
1	3,25	2,5
2	4,0	4,0
3	4,5	4,25
4	2,0	4,0
5	3,75	0,75
6	3,5	1,0
7	2,0	0,75
sans traitement	0	0,5

Le tableau 1 montre que les compositions conformes à l'invention et comprenant l'association de polymères procurent de meilleurs résultats en terme de tenue de la forme après agitation et de retour de la forme après agitation et démêlage que les compositions conformes à l'art antérieur.

Exemple 2:

10

On réalise une composition 8 conforme à l'invention et on estime la tenue de la coiffure ainsi que certaines propriétés cosmétiques.

Composition 8 (invention):

15

AQ 1350	4g
URAMUL SC 132	0,5 g
Eau qs	100 g

20 On prend une perruque de 20 g de cheveux naturels, on applique 2,5 grammes de la composition 8 sur les cheveux et on laisse sécher.

On observe que les cheveux présentent un très bon maintien. Le démêlage est facile et la chevelure présente un bon toucher après démêlage.

25

REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique pour les fibres kératiniques telles que les cheveux,
5 caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère collant de température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20°C et au moins un polymère fixant de température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 15°C.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère collant présente un profil de décollement défini par au moins une force maximale de décollement $F_{\max} > 3$ Newton, et de préférence supérieure à 5N.
- 15 3 Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que, lorsque la température de transition vitreuse du polymère collant est inférieure à -15°C, le profil de décollement est en outre défini par une énergie de séparation $E_{s(MV)}$ du matériau mis en contact avec une surface en verre, inférieure à 300 μJ .
- 20 4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que F_{\max} est la force maximale de traction, mesurée à l'aide d'un extensomètre, nécessaire pour décoller les surfaces de 38 mm², respectives de deux supports (A) et (B), rigides, inertes, non absorbants, placés en regard l'un de l'autre ; lesdites surfaces étant enduites préalablement par le polymère collant préalablement dissous à 5% dans un solvant aqueux, hydroalcoolique ou alcoolique, à raison de 1 mg/mm², séchées pendant 24 heures à 22°C sous une humidité relative de 50 %, puis sou-
25 mises pendant 20 secondes à une compression de 3 Newton et enfin soumises pendant 30 secondes à une traction de vitesse 20 mm/minute.
- 30 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les supports (A) et (B) sont constitués de polyéthylène, de polypropylène, d'alliage métallique ou de verre.

6. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que $E_{s(M/V)}$ est l'énergie fournie par l'extensomètre pour effectuer la séparation des surfaces respectives de 38 mm², de deux supports (C) et (D), rigides, inertes, non absorbants et placés en regard l'un de l'autre ; l'un desdits supports étant constitué de verre poli et l'autre desdits supports étant de nature identique à celle des supports (A) et (B) tels que définis dans la revendication 4 ou 5 et dont la surface est enduite préalablement par le polymère collant préalablement dissous à 5% dans un solvant aqueux, hydroalcoolique ou alcoolique, à raison de 1 mg/mm², séchées pendant 24 heures à 22°C sous une humidité relative de 50%, les deux surfaces desdits supports (C) et (D) étant soumises pendant 20 secondes à une compression de 3 Newton et enfin soumises pendant 30 secondes à une traction de vitesse 20 mm/minute.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que $E_{s(M/V)}$ est le travail calculé au moyen de la formule suivante :

$$\int_{x_{s1} + 0,05}^{x_{s2}} F(x) dx$$

où $F(x)$ est la force nécessaire pour produire un déplacement (x) ;

x_{s1} est le déplacement (exprimé en millimètres) produit par la force de traction maximale ;

x_{s2} où le déplacement (exprimé en millimètres) produit par la force de traction permettant la séparation totale des deux surfaces des supports (C) et (D) .

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère collant est un polyester sulfonique ramifié ou un polymère polymères d'ester (méth)-acrylique.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la concentration relative en poids en polymère collant dans la composition est supérieure à 0,01 %, de préférence supérieure à 0,1%, et plus préférentiellement encore supérieure à 0,5 %.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère fixant présente une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 25°C.

5

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la concentration relative en poids en polymère fixant dans la composition est supérieure à 0,01 %, et de préférence supérieure à 0,1 %.

10 12. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le polyester sulfonique ramifié est formé par polymérisation de:

(i) au moins un acide dicarboxylique difonctionnel ne portant pas de fonction sulfonique;

15

(ii) au moins un monomère difonctionnel portant au moins une fonction sulfonique, le ou les groupements fonctionnels étant choisis dans le groupe comprenant les groupements hydroxyle, carboxyle et amino;

(iii) au moins un diol ou un mélange de diol (s) et de diamine (s);

20

(iv) éventuellement un monomère difonctionnel choisi dans le groupe comprenant les hydroxyacides carboxyliques, les aminoacides carboxyliques et leurs mélanges;

(v) au moins un réactif multifonctionnel portant au moins trois groupements fonctionnels choisis dans le groupe comprenant les groupements amino, alcool et acide carboxylique.

25 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la polymérisation est effectuée à partir de:

(i) au moins un acide dicarboxylique difonctionnel ne portant pas de fonction sulfonique;

30

(ii) 2 à 15 % relatif en mole de monomère difonctionnel portant au moins une fonction sulfonique;

(iii) au moins un diol ou un mélange de diol (s) et de diamine (s);

(iv) 0 à 40 % relatif en mole du monomère difonctionnel choisi dans le groupe comprenant les hydroxyacides carboxyliques, les aminoacides carboxyliques et leurs mélanges;

(v) 0,1 à 40 % relatif en mole du réactif multifonctionnel portant au moins trois groupements fonctionnels réactifs.

5

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisée par le fait que le polymère sulfonique ramifié contient des proportions substantiellement égales, en nombre d'équivalents, d'une part de fonctions acide carboxylique et d'autre part de fonctions diol et/ou diol et diamine.

10

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que l'acide dicarboxylique difonctionnel (i) est choisi dans le groupe comprenant les acides aliphatiques dicarboxyliques, les acides alicycliques dicarboxyliques, des acides aromatiques dicarboxyliques.

15

16. Composition selon la revendication, 15, caractérisée par le fait que l'acide dicarboxylique difonctionnel (i) est choisi dans le groupe comprenant l'acide 1,4 - cyclohexanedioïque, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azelaïque, acide sebacique, l'acide fumarique, l'acide maléïque, l'acide 1,3 - cyclohexanedioïque, l'acide phtalique, l'acide téréphtaltique et l'acide isophtalique et un mélange de ceux-ci.

20

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que le monomère difonctionnel (ii) est choisi dans le groupe comprenant les acides dicarboxyliques, les esters d'acide dicarboxylique, les glycols et les hydroxyacides contenant, chacun, au moins un groupement métal sulfonate.

25

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que le diol (iii) est choisi dans le groupe comprenant les alcanediols et les polyalkylènediols.

30

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le diol (iii) est choisi dans le groupe comprenant l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol et le polypropylène glycol.

5 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que la diamine (iii) est choisie dans le groupe comprenant les alcanediamines et les polyalkylènediamines.

10 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que le réactif multifonctionnel (v) est choisi dans le groupe comprenant le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, l'anhydride trimellitique, l'érythritol, le threitol, le dipentaérythritol, le dianhydride pyromellitique et l'acide diméthylpropionique.

15 22. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le polymère d'ester (méth)-acrylique comprend avantageusement:

- (a) de 9 à 99% en poids d'un monomère d'ester (méth)-acrylique par rapport au poids total du polymère;
- (b) jusqu'à 90% de comonomère;
- 20 (c) de 1 à 10 % d'un monomère vinylidène contenant un groupement carboxyle ou hydroxyle.

25 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère fixant est choisi parmi les polymères fixants anionique, cationique, amphotère, non ionique et leurs mélanges.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que les polymères fixants se présentent sous forme solubilisée ou sous forme de dispersion de particules solides de polymère.

30

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que les polymères fixants cationiques sont choisis parmi les polymères comportant des groupe-

ments amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5.000.000 et de préférence entre 1000 et 3.000.000.

5

26. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce que les polymères fixants anioniques sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 500 et 5.000.000.

10

27. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que les polymères fixants sont des polymères amphotères choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins une fonction basique, en particulier un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes; B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné; ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

20

25

28. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce que les polymères fixants non ioniques sont des polyuréthannes.

30

29. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère fixant est un polymère hydrosoluble choisi dans le groupe comprenant les polymères acryliques siliconés, les polymères à base de monomère vinyl pyrrolidone

et vinyl caprolactame.

30. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère fixant est un polymère dispersé à base de monomères acryliques ou méthacryliques et leurs esters et un polymères à base de monomères styrène.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une composition vaporisable, de mousse, de gel ou de lotion.

10

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le véhicule cosmétiquement acceptable est constitué par un solvant approprié, auquel peuvent être ajoutés des additifs tels que des agents gélifiants ou des agents moussants.

15

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un solvant choisi parmi l'eau, un alcool ou un mélange hydroalcoolique.

20

34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une quantité appropriée de propulseur constitué par les gaz comprimés ou liquéfiés usuels, de préférence l'air, le gaz carbonique ou l'azote comprimés, ou encore un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures fluorés ou non, et leurs mélanges.

25

35. Dispositif aérosol constitué par un récipient contenant une composition aérosol constituée par d'une part une phase liquide (ou jus) contenant au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30 dans un solvant approprié et un propulseur ainsi qu'un moyen de distribution de ladite composition aérosol.

30

36. Procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur lesdites fibres la composition telle que définie dans les revendications 1 à 30, avant ou après la mise en forme de la coiffure.
- 5 37. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30 dans ou pour la fabrication d'une formulation cosmétique de coiffage.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

THIS PAGE BLANK (USPTO)